

# PATTERN-FORMING ORGANIC FILM

**Publication number:** JP61086748 (A)

**Publication date:** 1986-05-02

**Inventor(s):** ENDO MASATAKA; SASAKO MASARU; TAKEYAMA KENICHI; NOMURA NOBORU

**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

**Classification:**

- international: *G03C1/00; G03C1/72; G03C5/00; G03F7/021; G03F7/022; G03F7/038; G03F7/09; G03F7/095; G03F7/11; G03F7/26; H01L21/027; G03C1/00; G03C1/72; G03C5/00; G03F7/016; G03F7/022; G03F7/038; G03F7/09; G03F7/095; G03F7/11; G03F7/26; H01L21/02; (IPC1-7): G03C5/00; G03C1/00; G03F7/00; H01L21/30*

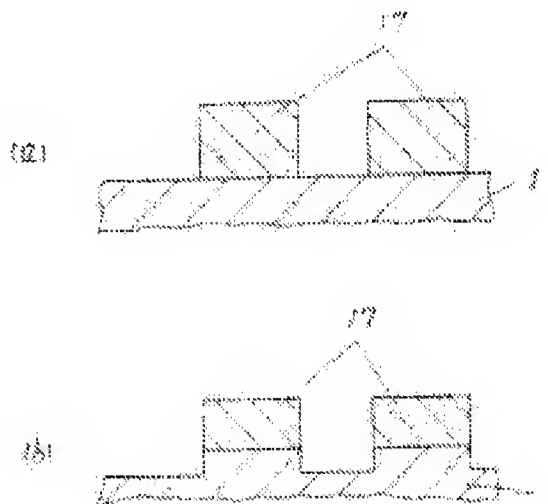
- European: *G03F7/021P2; G03F7/022; G03F7/09A; G03F7/095*

**Application number:** JP19840208502 19841004

**Priority number(s):** JP19840208502 19841004

## Abstract of JP 61086748 (A)

**PURPOSE:** To obtain an org. film adapted to the formation of micropatterns of semiconductor elements and integrated circuits by incorporating a water-soluble org. polymer as a base polymer, a cross-linking agent, as the dissolution speed controller of this polymer, and a UV sensitive material. **CONSTITUTION:** The org. film 17 capable of forming the micropattern high in resolution and precision through UV exposure, development and the high output dry etching method can be obtained by coating a semiconductor substrate 1 with an aq. soln. contg.; (1) a water-soluble org. polymer, such as polysaccharide, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, or gelatine, preferably, pullulan represented by  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ ; (2) the controller of dissolution speed of pullulan in the aq. soln. of alkali, composed of epichlorohydrine and  $(CH_3)_4NO$ ; and (3) the UV sensitive material of a naphthoquinonediazide or aromatic bisazide compd. The obtained org. film is good in resistance to safe etching using no org. solvent.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-86748

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)5月2日

G 03 C 5/00

7267-2H

G 03 F 1/00

7267-2H

G 03 F 7/00

7124-2H

H 01 L 21/30

Z-6603-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 パターン形成有機膜

⑯ 特 願 昭59-208502

⑰ 出 願 昭59(1984)10月4日

⑱ 発 明 者	遠 藤 政 孝	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	笹 子 勝	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	竹 山 健 一	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	野 村 登	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

パターン形成有機膜

2、特許請求の範囲

(1) 水溶性有機物であるベースポリマーと、前記ベースポリマーの水への溶解速度制御剤となる架橋剤と解媒としてのアルカリ水溶液と、エポキシ化合物よりなる前記ベースポリマーのアルカリ水溶液への溶解速度制御剤と、紫外線に感光する物質とを含むパターン形成有機膜。

(2) 水溶性有機物が、多糖体、たんぱく質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ゼラチンを少なくとも一つ含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成有機膜。

(3) 水溶性有機物が一般式  $(C_6H_1O_5)_n \cdot H_2O$  で示される多糖体のプルランであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成有機膜。

(4) 紫外線に感光する物質が、ナフトキノンジア

ジド又は芳香族ビスアジド化合物を含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成有機膜。

(5) 紫外線に感光する物質が、水溶性有機物と同時に反応し、かつ、その反応生成物を主成分として含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成有機膜。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、半導体素子や集積回路を紫外線を用いてパターン形成して製作する際に使用するパターン形成有機膜に関する。

従来例の構成とその問題点

半導集積回路、特に相補型電界効果トランジスタ(CMOS)集積回路の製造プロセスでは、第1のレジストパターンを形成して、これをマスクとして、PチャンネルMOSのソース・ドレイン部形成のためP型不純物をイオン注入し、工程数およびアライメント精度の関係から第1のレジストを除去せずに第2のレジストを塗布し、Nチャネ

ルMOSのソース・ドレイン部にN形不純物をイオン注入するためのパターン形成をするという2層構造のレジストパターンプロセスが必要である。

又、一般に、集積回路製造プロセスにおいては、その工程上で基板に必然的に凹凸が発生し、レジストを塗布した後では、凹凸部におけるレジストの膜厚差が発生し、パターン精度が低下し、良好な線幅制御が不可能となる。この問題を解決するために、2層、3層レジストを用いる方法が盛んに研究されている。以下にその2例を、第1、2図により示す。

まず、第1図により、第1例を説明する。基板1上にレジスト3を下層に厚く塗って下地段差を吸収し(第1図(a))、上層に2層目のレジスト6を塗り(第1図(b))、2層目のレジスト6に所望のパターンを形成した後(第1図(c))、DUV全面照射を行った後(第1図(d))、現像処理によってレジスト3にパターン転写を行う(第1図(e))。(米国T I社、PCM法)

つぎに、第2図により、第2例を説明する。基

ン13となりパターンに欠陥が出ることになる(第3図(b))。この状態で第2層目のレジスト12をパターン形成しても無意味であることは言うまでもない。

又、従来のホット・レジストでは、これに露光・現像を施して所定のパターンを形成した後のエッチング・マスクとして使用する際に、高出力のドライ・エッチング(300W程度)によって表面が荒れたり、その際に起こる高熱によってパターンがだれてしまう現象が起きている。このような現象は、微細な回路を形成する際には大きな障壁であり、そのために、ドライ・エッチング装置の出力を落とし(150~200W)、エッチングを行っている状態である。しかし、低出力のドライ・エッチングにより、エッチング・レートも当然低下するため、生産性が低下する事は避けられない。

又、従来のホット・レジストは、有機溶媒を用いているために、使用上の安全性が十分に確保されているとは言えない。

板1上にレジスト7を下層に厚く塗って下地段差を吸収し(第2図(a))、UV全面照射を行ったレジスト9とした後熱処理を加えて(第2図(b))、上層に2層目のレジスト10を塗り(第2図(c))、1層目と2層目のレジストに1回の現像にて所望のパターンを形成する(第2図(d))方法。(松下電器、DEM法)

以上の例の様に、同一型のポジレジストを2層あるいは、多層にパターンを重ね合わせる必要性が高くなってきた。しかし、同一型ポジレジストを単に多層に形成することは、当然同じ溶媒を使用しているため、互いに溶解してしまうので第1のレジストパターンが消失する不都合がある。

第3図によってこの不都合を更に説明する。基板1上に第1のレジストパターン11を形成する(第3図(a))。そして、140℃位のベークを施し、次に第2のレジスト12を塗布するが、この際、前記レジストパターン11と前記レジスト12は、同一型のレジストであるので、互いに溶解して、前記レジストパターン11が変形したパター

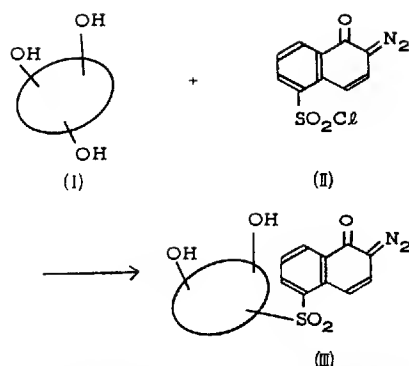
#### 発明の目的

本発明は従来例で述べたように、多層構造のレジストパターンを、正確かつ欠陥なく形成でき、かつ、高出力のドライ・エッチングによって、レジストパターンが荒れたり熱溶解しないような、又、安全性の問題がないようなパターン形成有機膜を提供する目的のものである。

#### 発明の構成

本発明は、多糖体、たんぱく質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性有機物よりなるベースポリマーを用いて、これらに感光性を持たせることにより、従来の問題点をすべて解決することができた。なお、水溶性有機物(下記一般式(I))に感光性をもたせるのには、たとえば、ナフトキノンジアジドスルホニルクロライド(下記一般式(II))などを合成させれば良い。(下記一般式(III))

以下 余 白



なお、通常のフォトレジスト合成の際には上記反応は、多大な温度と圧力と時間を要するが、本発明によるものでは、反応物がアルコール性の水酸基を有するために非常に短時間に、かつ、簡単に、反応が起こる。このことは、前記パターン形成水溶性有機膜を製造する際に、低コストで、又、高スループットで行うことができることにつながる。更に、水およびアルカリ水溶液への溶解速度制御剤としてそれぞれたとえばアルデヒド化合物よりなる架橋剤およびエポキシ化合物と、触媒と

度制御剤としてエピクロロヒドリン10ccと、触媒としてのテトラメチルヒドロオキサイドアンモニウム100ccを、上記反応液に加えて、激しくかくはんし、完全に溶解するまで約24時間放置した。

なお、前記ジアルデヒドデンプン水溶液はブルランの水に対する溶解速度を、エピクロロヒドリンとテトラメチルヒドロオキサイドアンモニウムは、ブルランのアルカリ水溶液に対する溶解速度を、それぞれ制御する目的で用いた。即ち、ジアルデヒドデンプンは、前記ブルランと反応してアセタール結合を作り水と離溶性を示し、又、エピクロロヒドリンとテトラメチルヒドロオキサイドアンモニウムは、エピクロロヒドリンがテトラメチルヒドロオキサイドアンモニウムによってジオールとなり、これが、前記過剰のジアルデヒドデンプン水溶液と反応してアセタール結合を作り、過剰のジアルデヒドデンプン水溶液がアルカリ水溶液に溶けるのを妨げる。

24時間放置後の水溶液は、ゲル状の物質を含

したアルカリ水溶液を添加する。この感光性をもった水溶性ポリマーは、有機溶媒を用いていないので、他の有機溶媒系レジストと2層あるいは多層に重ねて塗っても混ざり合うことはなく、又、安全性の問題も解決されている。一方、ベンゼン環や2重結合を数多く含んでいるので、エッチングに関しても耐性が大きくなっている。

#### 実施例の説明

##### 実施例1

まず、本発明に用いるパターン形成有機膜の一例の合成方法とその性質について述べる。

ビーカーに純水(脱イオン水)100ccを入れ、温度を室温のまま、重金属を充分とった平均分子量20万のブルランをかくはんしながら添加してゆき20%溶解させる。そして、紫外線に感光する物質としてナフトキノンジアジドスルホニクロライド溶液100ccを、前記のブルラン水溶液と混合させると、すみやかに反応した。次に、水への溶解速度制御剤としてジアルデヒドデンプン水溶液(10%)を10ccと、アルカリへの溶解速

まず、品質的に安定した。これは更に感光性を有し、ポジ形の微細パターンを形成が可能であった。

##### 実施例2

第4図によって実施例2を説明する。パターン形成用水溶液を半導体基板上に1.2μm塗布し、所望のパターン14を露光・現像後、140℃ベークを施す。(第4図(a))次に、ポジ型のレジスト15を第1のパターン上全面に塗布し(第4図(b))、第2のパターン16を形成した。(第4図(c))パターン形成用水溶液とポジ型レジストは、互いに混ざり合わないで、所望のパターンが形成できた。なお、ポジ型レジストの代わりに、ネガ型レジストを用いたときにもパターン形成用水溶液と混ざり合うことなく、所望のパターンが形成できた。

##### 実施例3

第5図によって実施例3を説明する。

半導体基板上にパターン形成水溶液を1.2μm塗布し、これに露光・現像を施して所望のパターン17を形成する。(第5図(a))これに、高出力

(300W)のドライ・エッチにより基板のSiエッチを施す。本発明で用いた水溶性膜は耐熱・耐エッチング性に優れているのでエッチ・マスクとして用いた水溶性膜に、だれやあれば見られず、所望のパターンがエッチングできた。(第5図(b))

実施例1, 2, 3のいずれにおいて、ベースポリマーはアルコール性の水酸基を有するものであればよく多糖体、たんぱく質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、セラチンなどでよい。また、紫外線に感光する物質も、他に芳香族ビスアジド化合物も同様の結果が得られた。

#### 発明の効果

本発明によれば、異種のレジストパターンを破壊、消失することなく積層が可能であり、又、高出力のエッチングに耐えることができ、安全性の面からも問題が少ないことから、半導体集積回路製造の歩留り・スループットに大きく寄与するものである。又、本発明は、通常のフォトリソ合成の際にわずらわしい工程である感光性物質を反応させる工程を、簡便に行うことができ、全製

造工程でのコスト安・スループット向上につながる。工業的価値が高い。

#### 4、図面の簡単な説明

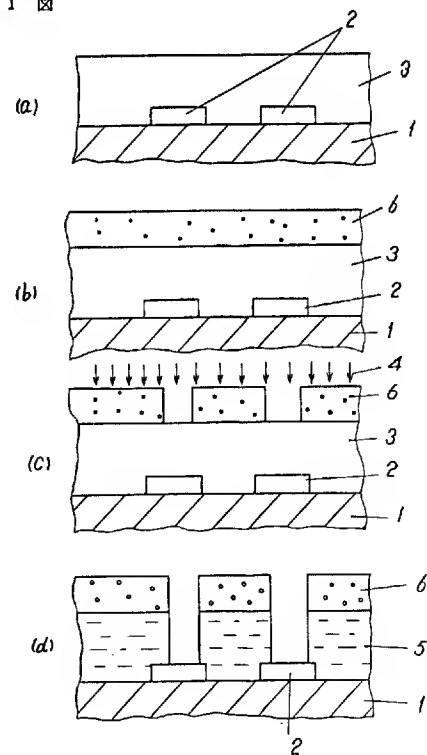
第1図(a)~(d)は段差を有する基板上に、レジストを塗布した後、DUVを照射し、二層目のレジストを塗布・パターン形成を行い、RIEにより第1層目のレジストにパターンを転写する二層レジストによるパターン形成方法の工程断面図、第2図(a)~(d)は段差を有する基板上に、レジストを塗布した後、UVを照射し、熱処理後、二層目のレジストを塗布し、一回の露光・現像にて第1層目と2層目のレジストに同時にパターン形成する二層レジストによるパターン形成方法の工程断面図、第3図(a), (b)は基板上に、レジストを塗布した後、所望のパターンを形成した後、さらに上層に同一型のレジストを塗布する方法の従来例の工程断面図、第4図(a)~(c)は基板上に本発明によるパターン形成用水溶液を塗布し、所望のパターンを形成した後、上層にレジストを塗布し、第2の所望のパターンを形成する方法の実施例の工程断

面図、第5図(a), (b)は基板上に本発明によるパターン形成用水溶液を塗布し、所望のパターンを形成した後、Siエッチングを施す方法の実施例の工程断面図である。

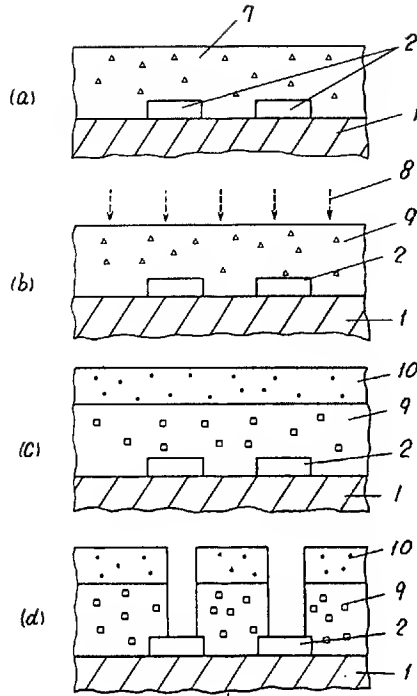
1 ……基板、12, 16 ……パターン。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

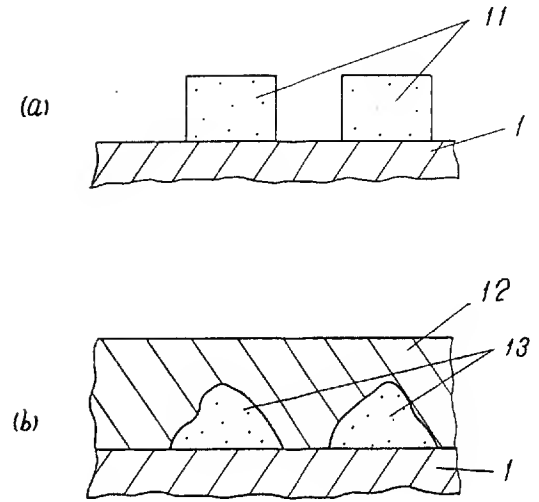
第 1 図



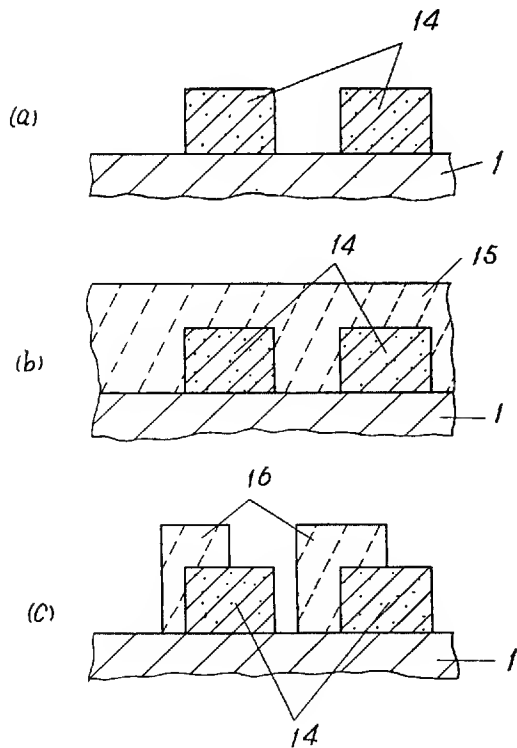
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

